Studien über Nitrierung der Cellulose und Zersetzung der Nitrocellulose durch Säuren und Alkali.

Rostocker Inauguraldissertation

zur Erlangung
der Doktorwürde der philosophischen Fakultät

bearbeitet von

Georg Meißner

aus

Dresden.

ACAD. LIBRAT. BIBL.

1911

Druck von Wilh. Klemich & Co., G. m. b. H.
Dresden-A.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Inhaltsangabe.

Seite

I. Einleitung: Zur Geschichte der Spreng- und Explosivstoffe. 4

II. Versuche über Nitrierung der Cellulose.

A) Untersuchung der Ausgangsmaterialien 10

B) Einfluß des Verhältnisses der Salpetersäure zur Schwefelsäure und deren Konzentration auf die Nitrierung von Cellulose 12

C) Untersuchung der Stabilität der Produkte 18

D) Untersuchung der Löslichkeit der Produkte 21

III. Zersetzungsversuche durch Einwirkung von

A) Salpetersäure 26

B) Schwefelsäure 36

IV. Zersetzungsversuche durch Einwirkung von

A) wässriger Natronlauge 39

B) alkoholischer Natronlauge 43

V. Zersetzung des Nitroglycerins durch

A) wässerige Natronlauge 46

B) alkoholische Natronlauge 47

Anhang: Zersetzung der Nitrocellulose durch verschiedene Reduktionsmittel 47

VI. Schluß: Zusammenfassung der Ergebnisse 49

I. Einleitung.

Die eigentliche Geschichte der Spreng- und Explosivstoffe nimmt ihren Anfang mit der Einführung des Schießpulvers oder, wie man es nach dem vermutlichen Erfinder genannt hat, des Schwarzpulvers. Uralt dagegen ist die Verwendung des Feuers zu Kampfzwecken, so z. B. das „griechische Feuer", von dem heutzutage vielfach angenommen wird, daß der Zusatz von Salpeter sein Geheimnis gewesen sei. Ob Berthold Schwarz das Schießpulver entdeckt hat, soll dahingestellt bleiben, Tatsache ist, daß in der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts Mischungen von Salpeter, Kohle und Schwefel bekannt waren, und daß Berthold Schwarz von älteren Schriftstellern als Erfinder der Geschütze, Stücke oder Flinten bezeichnet wird. Ursprünglich war man mit den explosiven Eigenschaften des Schießpulvers nicht vertraut; erst zu Beginn des 14. Jahrhunderts finden wir weitere positive Aufzeichnungen bei Rénaud und Fauvé über die Kenntnis des Schießpulvers als solches, und zwar sollen die Araber die ersten gewesen sein, die es als Schießmittel kannten, was auch teilweise Veranlassung gegeben hat, ihnen die Erfindung zuzuschreiben. Man muß hier jedoch in Anbetracht der mangelhaften Zeitangaben diesen Ansichten möglichst skeptisch gegenüberstehen. Marcus Graecus und Albertus Magnus kannten ebenfalls das Schießpulver nach seiner Zusammensetzung, aber nicht als Treibmittel, sondern lediglich als Zündstoff, um das Zielobjekt in Brand zu stecken und den Feind in Schrecken zu bringen, wie auch aus dem Titel der Schrift des ersteren hervorgeht: „liber ignium ad comburendos hostes". Nach englischen Berichten hat Roger Bacon das Schießpulver gekannt, und manche behaupten sogar, er hätte es erfunden.

In der Mitte des 14. Jahrhunderts, nämlich in der Schlacht bei Cressy 1346 führten die Engländer bereits Kanonen mit Schießpulver. Die eigentliche Verwendung des Salpeters für Schießzwecke, bez. des Schießpulvers als Treibmittel muß aller Wahrscheinlichkeit nach im ersten Viertel des 14. Jahrhunderts erfolgt sein, und es ist somit nicht ausgeschlossen, daß der Mönch Berthold Schwarz in Freiburg im Breisgau 1313 das Schießpulver entdeckt hat. Dafür sprechen auch verschiedene schwerwiegende Gründe und Urkunden, besonders aber für Freiburg, als Ort der Erfindung, nicht am wenigsten die Sage, die doch stets einen historischen Hintergrund hat. Die Einführung des Schießpulvers erfolgte ziemlich rasch, als man seine Sprengfähigkeit kannte. Hatte bereits die Erfindung überall große Aufregung verursacht, so wurde diese noch gesteigert, als man die Vielseitigkeit dieses Schießmittels erkannte. Zwar haben viele Chemiker versucht, durch andere Mischungsverhältnisse, als die ursprünglichen, besseres Pulver herzustellen, doch ist es ihnen nicht gelungen, so daß man fast allgemein heute noch ungefähr 80 Teile Salpeter, 5 Teile Schwefel und 15 Teile Holzkohle nimmt.

War die Erfindung des Schießpulvers ein Markstein in der Geschichte der Explosivstoffe, war sie ein bedeutender Kulturfortschritt, der über 500 Jahre seine Rolle allein behaupten konnte, so glaubte man doch allgemein, daß die epochemachende Erfindung der Schießbaumwolle durch Schönbein im Jahre 1846 erstere vollständig verdrängen würde. Es muß hier jedoch vorausgeschickt werden, daß nach neueren Forschungen Explosivstoffe, die durch Nitrierung organischer Substanzen hergestellt werden, bereits im Anfange des 15. Jahrhunderts in Deutschland bekannt und im Gebrauche waren, wie aus dem „Feuerwerksbuche" hervorgeht. Es heißt da: „Wiltu ein wasser schiessen, das du dann kain pulver brauchest, und sterker und weiter damit scheussest dann ob du das aller böst pulver hettest. So nimm salbetter und destillir dz zu wasser und den schwebel zu öl und salarmoniak auch zu wasser, und nimm oleum benedictum auch dazu nach dem Gewicht als du wol hören wirst und wenn du das wasser zusammenbringen magst so ninm 6 teyl salbetter wasser 2 teyl schwebel wasser 3 teyl salarmoniak 2 teyl oleum benedictum, lad dann die büchsen fest . . ." Darnach wurde aus rohem Teerölgemisch, Salpetersäure, Königswasser und Schwefelsäure ein Nitroexplosivstoff modernster Art hergestellt und gebraucht. Diese Erfindung war im 17. Jahrhundert vollständig

verloren gegangen, wie aus einem Streit 1671 ersichtlich ist, in den Borrichius verwickelt war, und der erst 1747 durch Rouelle geschlichtet wurde. Ich citiere Rouelle: „L'inflammation de l'huile thérébenthine par l'acide nitreux, telle que Borrichius l'a proposée dans les Journaux de Copenhague, a pendant longtemps exercé le génie et l'adresse des plus grandes Artistes, à l'envie les uns des autres, ils ont fait plusieurs tentatives sur cette inflammation . . ." Er berichtet weiter über viele Versuche mit Ölen verschiedener Art, wobei stets eher oder später eine Entzündung resultierte, wenn die Salpetersäure sehr konzentriert war, bez. wenn eine schwache mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt war, und sagt ferner: „Lorsque l'acide nitreux qu'on emploie n'est pas assez actif pour exciter l'inflammation . . . il faut se servir du concours de l'acide vitriolique concentré, et l'huile pour lors sera inflammée; parce que l'acide vitriolique concentré se charge du phlegme de l'acide nitreux, il le concentre . . ."

Von diesen Versuchen war Schönbein nichts bekannt. Er und Böttcher gebrauchten zur Darstellung der Schießbaumwolle zunächst nur Salpetersäure und zwar möglichst konzentrierte. Dagegen wurde durch weitere Versuche festgestellt, daß die Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure sehr günstig auf den Verlauf der Nitrierung wirkt, weil sie die sich stets verdünnende Salpetersäure durch Entziehung von Wasser konzentriert hält. Dr. Otto stellte ebenfalls Versuche über das Nitrieren der Cellulose an, nachdem er durch die Entdeckung von Pelouze über die Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Holzfaser und Stärkemehl, speziell auch auf Papier aufmerksam geworden war. Die neue Erfindung fand auch in anderen Staaten großen Anklang und war in wenigen Jahren weit verbreitet. Einige zunächst unaufgeklärte Explosionen von Fabriken, die bei der Einführung stattfanden, erklärt man heute durch die Unreinheit der Nitrocellulose. Von dem gewaltigen Aufwand, mit dem die Schießbaumwolle auftrat, — war doch auch durch sie die erste Veranlassung zur Bereitung der rauchschwachen Pulver gegeben, — ist nur wenig übrig geblieben, dagegen erscheint es denen, die von der Unerläßlichkeit erfüllt sind, daß eine neue tragbare Kraft, die den modernen Anforderungen mehr entspricht, geschaffen werden muß, als sollte aus den Ruinen der Nitrocellulose ein ideales Pulver im Sinne des alten, bewährten Schwarzpulvers erstehen. Hemmend in die Laufbahn der Schießbaumwolle traten zunächst die Gefährlichkeit und die immense Sprengkraft.

Im Jahre 1846 hatte Professor Sobrero schon Untersuchungen über das Nitrieren von Glyzerin ausgeführt und einen neuen Körper, den er Pyroglyzerin nannte, gefunden. Dieser wurde in sehr verdünnten Lösungen von Alkohol als Glonoin gegen Kopfschmerzen gebraucht. 1867 gelang es Nobel, der das neue Produkt als Nitroglyzerin in flüssigem Zustande eingeführt hat, dieses mit Kieselguhr zu einer festen Masse, der er den Namen Dynamit gab, zu verbinden. Diese beiden Explosivstoffe, die Nitrocellulose und das Dynamit, fanden in der Industrie rasch ausgedehnte Verwendung, und 1878 stellte Nobel daraus die Sprenggelatine her. Diese verdrängte eine zeitlang das Dynamit im Bergbau, da sie unter Wasser kein Nitroglyzerin austreten ließ; sie wurde auch für Kriegszwecke eingeführt.

Für letztere unterzog man die Pikrinsäure einer aufmerksamen Untersuchung. Als Farbstoff hatte bereits Woulfe 1771 die Pikrinsäure gekannt. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurden Mischungen von Pikrinsäure, Salpeter etc., als auch pikrinsaures Kalium und Ammonium zu Sprengpulvern verwandt, in Verbindung mit Kollodium wurden sie von Eugène Turpin in Paris unter dem Namen Melinit eingeführt.

Ferner sind noch zu nennen das Schultzepulver, das E. C.-Pulver von Walter F. Reid und Ballistit, die alle Nitrocellulose enthalten und mehr oder weniger im Gebrauch sind. Aber trotz der reichen Auswahl hat sich das Schwarzpulver als Treibmittel erhalten; und es ist auch bisher noch nicht festgestellt, welcher von den vielen Sprengstoffen der beste ist. Tatsache ist, daß bei den rauchschwachen Pulvern die Nitrocellulose oft Hauptbestandteil ist, und ihr soll des weiteren Aufmerksamkeit geschenkt werden. Es sei hier darauf hingewiesen, daß zunächst angenommen wurde, Schießbaumwolle sei ein Nitrokörper. Das ist unrichtig und daher auch der Name Nitrocellulose. Béchamp hat nachgewiesen, daß die Bildung der Nitrocellulose auf einem Esterifizierungsprozesse beruht, nach der Gleichung

$$C_{24}H_{40}O_{20} + n\,HNO_3 = C_{24}H_{40-n}O_{20-n}(ONO_2)_n + n\,H_2O.$$

Es seien noch die neuesten Ergebnisse über Nitrocellulose angeführt: Graf Gaston Chandon de Briailles, Paris (D.R.P. 203377). Während des unter Abschluß der Außenluft stattfindenden Nitrierungsvorganges wird ein elektrischer Strom von 3—4 Volt hindurchgeleitet, um die Nitriersäure beständig auf dem für die Entstehung der Nitrocellulose am besten geeigneten Konzentrationsgrade zu erhalten.

E. Justin-Mueller (Z. f. Chem. n. Ind. d. Kolloide 1907, 2) betrachtet die Nitrocellulosen als Adsorptionsverbindungen. Die Wirkung der Salpetersäure auf die Cellulose ist eine durch Dehydration sich vollziehende Adsorptionsreaktion.

Nitroderivat von Herstein. Strukturlose Nitrocellulose mit 4,5% N. Säuregemisch: 63% H_2SO_4, 10% HNO_3, 27% H_2O, 5 Minuten bei 20° C nitriert, gewaschen, getrocknet. In Äther, Alkohol, Aceton etc., unlöslich; mit Ätzkali plastische Masse, die in beliebiger Weise geformt und durch Säuren gehärtet werden kann.

Rassow und von Bongé beabsichtigten festzustellen, wie sich Cellulose gegen ganz wasserfreie Salpeter- und Schwefelsäure verhält. Die käufliche Verbandswatte diente als Ausgangsmaterial und wurde mit 20% Sodalösung etwa 1 Stunde gekocht, dann mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen und schließlich mit reinem Wasser ausgesüßt. Darauf wurde sie noch einer gründlichen Behandlung mit Alkohol und Äther unterzogen, bei 100° getrocknet und im Vakuum erkalten gelassen. Die Nitrierung fand statt im Vakuum bei Zimmertemperatur und Überschuß von Säuren ca. $^1/_2$ Stunde, dann bis zur vollständigen Nitrierung ohne Vakuum. Das Produkt wurde in viel Eiswasser geworfen, gewaschen bis Lackmuspapier keine saure Reaktion mehr zeigte und im Asbestschrank bei 30°—32° getrocknet. Nach der graphischen Darstellung ist die Höhe des Stickstoffgehaltes der Produkte bei Anwendung fast wasserfreier Säuren abhängig von dem Gewichtsverhältnis der Salpetersäure zur Schwefelsäure (Maximum des N-Gehaltes 1 : 1 [13,36% N].

Celluloseester: E. Berl und Watson Smith jun. Z. f. ang. Chem. 1908. Mit HNO_3 kann man bis zur 10fachen nitrierten Cellulose gelangen, mit Salpetersäure gelingt die Darstellung elffach nitrierter Cellulose, mit Salpetersäureanhydrid können Produkte von 13,9% N erhalten werden (12fach nitrierte 14,14% N). Essigsäureanhydrid führt bei größerem Gehalt zu nitrierten Produkten bis 13,7% N.

Zwanzig Jahre Fortschritte in Explosivstoffen von O. Guttmann, wonach der Prozeß des Nitrierens mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure in erster Reihe einen Angriff der Baumwolle durch die Schwefelsäure zur Folge hat, ähnlich wie bei der Herstellung des Pergamentpapiers, und daß

die Schwefelsäure allmählich dadurch verdrängt wird, daß die Salpetersäure die Faser durchdringt.

Anleitung zur chem. und physik. Untersuchung der Spreng- u. Zündstoffe von Dr. H. Kast 1909. Abhandlungen über Sicherheit gegen Zündung von Schlagwettern und über Pikrinsäure, Dynamite und Zündmittel.

„La théorie de la nitration de la cellulose" par A. W. Sapojnikow. Z. f. d. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen: Dez. 09. Dieser Vortrag, der in London gehalten wurde, enthält wertvolle Diagramme und Tabellen und eingehende Erklärung des gesamten Nitrierprozesses unter spezieller Berücksichtigung des Verhältnisses von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser.

II. Versuche über Nitrierung der Cellulose.

□ □ □

A.) Untersuchung der Ausgangsmaterialien.

1. Salpetersäure.

Die Konzentration der Salpetersäure und ihre Reinheit sind von großer Bedeutung für die Bildung von Nitrocellulose. Im allgemeinen wendet man Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,5 an, also mit 94% – 96% Monohydrat. Die Säure soll frei von Chloriden, Sulfaten und Eisen sein und nicht mehr als 1,5% Untersalpetersäure enthalten. Die zur Nitrierung der Cellulose jeweilig angewandte Salpetersäure wurde untersucht, u. z. wurde der Monohydratgehalt durch Titrieren, die Untersalpetersäure durch Kaliumpermanganat bestimmt. Silbernitrat gab keine Trübung, Sulfate wurden nicht nachgewiesen, desgleichen war kein merklicher Rückstand beim Eindampfen in der Platinschale zu verzeichnen. Mithin waren die angewandten Salpetersäuren rein, d. h. die gewöhnliche konz. Salpetersäure, die rauchende und die Valentiner, nur Untersalpetersäure bis 1,34% war zugegen, was jedoch gestattet ist. Gewöhnlich sieht man bereits an der Farbe der Säure, ob die Säure rein ist oder nicht; die angewandte Valentiner und konz. Salpetersäure waren fast wasserhell, die rauchende, durch die vor dem Gebrauch ein starker Kohlensäurestrom geleitet wurde, war ein wenig gelb bis rötlich gefärbt.

2. Schwefelsäure.

Man nimmt zum Nitrieren der Cellulose Schwefelsäure, damit sie das entstehende Wasser aufnehme; infolgedessen muß sie möglichst konzentriert sein. Es wurde bei nachfolgenden Versuchen

stets Schwefelsäure von 96% Monohydrat oder vom spez. Gewicht 1,84 angewandt, sie war frei von Arsen und anderen mineralischen Verunreinigungen. Rauchende Schwefelsäure wurde nie genommen, da sie in der Literatur allgemein als ungünstig für den Nitrierprozess bezeichnet wird.

3. Cellulose.

Zu den Nitrierversuchen wurde stets chemisch reine Verbandswatte genommen, weil sie sich am besten dazu eignet. Speziell ist hier auf den Feuchtigkeitsgehalt Wert zu legen; vor dem Nitrieren wurde die Watte stets im Trockenschrank getrocknet bis der Feuchtigkeitsgehalt nicht mehr als 1 % betrug, da sonst der Grad der Nitrierung erniedrigt wird.

Allgemeines über die Anordnung der Versuche.

Die Mischsäure, Salpetersäure : Schwefelsäure, wurde im Verhältnis 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 dargestellt. Bei fast allen Versuchen wurde 20° C und 2 Stunden Zeitdauer der Nitrierung eingehalten, desgleichen das Verhältnis Cellulose zu Mischsäure = 1 : 50. Nach dem Esterifizierungsprozeß wurde das Produkt in einen mit Eiswasser gefüllten Topf gebracht und unter öfterem Wechseln des Wassers ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagierte. Dann wurde die Nitrocellulose 2 Stunden in 2 %iger Sodalösung und weitere 2 Stunden in Wasser gekocht, ausgepreßt und bei 40° im Asbestschrank getrocknet. Die Produkte wurden teilweise in braunen Glasbüchsen, teilweise unter Wasser aufbewahrt, nach 10 Monaten war so keine Veränderung des Stickstoffgehaltes eingetreten, dagegen wurde beobachtet, daß Nitrocellulose im luftleeren Exsikkator bereits nach 2 Tagen Jodkaliumstärkepapier gefärbt hatte, desgleichen wurde Nitrocellulose durch andauerndes Sonnenlicht zersetzt. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde nach der Schlösing'schen Methode ausgeführt mit der Abänderung, daß ein Kipp'scher Kohlensäureapparat vorgeschaltet war.

Ungefähr 0,1 — 0,2 g der lufttrocknen Nitrocellulose wurde in ein Glaskölbchen, in dem sich ca. 20 ccm Wasser befanden, gebracht, auf das Kölbchen wurde ein doppelt durchbohrter Gummistopfen gesetzt; ein Ableitungsrohr führte nach dem Eudiometer, das andere in frische Eisenchlorürlösung, die sich in einem mit

Gummistopfen versehenen Fläschchen befand, dem ein Kipp'scher Kohlensäureapparat vorgelagert war. Zuerst wurde das ganze System durch Kohlensäure luftfrei gemacht und das Wasser im Kölbchen lebhaft sieden gelassen. Dann wurde die Flamme entfernt und der Quetschhahn vom Eudiometer geschlossen, so daß die Eisenchlorürlösung in das Kölbchen steigen konnte, durch das Vakuum hereingesaugt. Dann wurde wieder erhitzt, der Quetschhahn geöffnet, sobald Überdruck herrschte, und das entstehende NO im Eudiometer aufgefangen bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Nach mindestens 2 Stunden Stehen las man am Eudiometer ab und berechnete den Stickstoffgehalt nach der Formel

$$P = \frac{v\,(b - w).\ 1{,}343.\ 14.\ 100}{760\,(1 + \alpha t).\ 30.\ s}, \text{ wobei}$$

P Gehalt an Stickstoff in Prozenten, v Anzahl der ccm NO, b Barometerstand, w Wasserdampftension in mm bei der Temperatur t, $\alpha = 0{,}00366$, s die angewandte Substanz in mgr bedeutet.

B. Über den Einfluß des Verhältnisses der Salpetersäure zur Schwefelsäure und deren Concentration auf die Nitrierung

Dieser Einfluß bei der Nitrierung von Cellulose ist ziemlich bedeutend. Um einen Einblick zu bekommen, wie groß der Unterschied der Endprodukte an Stickstoffgehalt ist, wurde Verbandswatte auf verschiedene Arten nitriert, und zwar:

1. 10 g Watte wurden mit 86% HNO_3 und 96% H_2SO_4 nitriert. $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 1$.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1180 g	0,1081 g
Barometerstand . .	753 mm	749 mm
Temperatur	20° C	21° C
ccm NO	25,4 ccm	23,7 ccm
% N	12,16%	12,26%
	Mittel **12,21**% N	

2. 10 g Watte wurden mit 86% HNO_3 und 96% H_2SO_4 nitriert. $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 2$.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1023 g	0,0997 g
Barometerstand . .	756 mm	752 mm
Temperatur	16° C	20° C
ccm NO	21,0 ccm	20,9 ccm
% N	11,87 %	11,83 %
	Mittel **11,85** % N	

3. 10 g Watte wurden mit 86 % HNO_3 und 96 % H_2SO_4 nitriert. $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 3$.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,0998 g	0,1001 g
Barometerstand . .	753 mm	753 mm
Temperatur	19° C	16° C
ccm NO	19,9 ccm	19,4 ccm
% N	11,33 %	11,43 %
	Mittel **11,38** % N	

4. 10 g Watte wurden mit 92 % HNO_3 und 96 % H_2SO_4 nitriert. $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 1$.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,0943 g	0,0947 g
Barometerstand . .	750 mm	752 mm
Temperatur	17° C	18° C
ccm NO	21,5 ccm	21,7 ccm
% N	13,02 %	13,06 %
	Mittel **13,04** % N	

5. 10 g Watte wurden mit 92 % HNO_3 und 96 % H_2SO_4 nitriert. $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 2$.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,0885 g	0,0877 g
Barometerstand . .	758 mm	761 mm
Temperatur	20° C	17° C
ccm NO	20,0 ccm	19,5 ccm
% N	12,86 %	12,88 %
	Mittel **12,87** % N	

6. 10 g Watte wurden mit 92 % HNO_3 und 96 % H_2SO_4 nitriert. $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 3$.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1000 g	0,1003 g
Barometerstand . .	758 mm	753 mm
Temperatur	20° C	21° C
ccm NO	22,3 ccm	22,9 ccm
% N	12,66 %	12,54 %
	Mittel **12,60** % N	

7. 10 g Watte wurden in 98 % HNO_3 (Valentiner) und 96 % H_2SO_4 nitriert. $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 1$.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,0844 g	0,0975 g
Barometerstand . .	753 mm	753 mm
Temperatur	14° C	14° C
ccm NO	19,0 ccm	22,2 ccm
% N	13,09 %	13,24 %
	Mittel **13,17** % N	

8. 10 g Watte wurden mit 98 % HNO_3 und 96 % H_2SO_4 nitriert. $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 2$.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1072 g	0,0894 g
Barometerstand . .	752 mm	757 mm
Temperatur	21° C	15° C
ccm NO	24,6 ccm	19,6 ccm
% N	12,89 %	12,76 %
	Mittel **12,83** % N	

9. 10 g Watte wurden in 98 % HNO_3 und 96 % H_2SO_4 nitriert. $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 3$.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,0889 g	0,1002 g
Barometerstand . .	757 mm	750 mm
Temperatur	16° C	21° C
ccm NO	19,1 ccm	22,2 ccm
% N	12,44 %	12,41 %
	Mittel **12,43** % N	

Diese 9 Versuche sind in Tabelle I zusammengestellt, woraus man sieht, welchen Einfluß das Mischungsverhältnis der Säuren und ihre Konzentration auf die Nitrierung haben.

Versuch	% HNO_3	% H_2SO_4	gr HNO_3	gr H_2SO_4	Verhältnis HNO_3	Verhältnis H_2SO_4	% N	% N	Mittel	Bemerkungen
1	86%	96%	250	250	1	1	12,16	12,26	**12,21**	Alle 9 Proben wurden 2 Stunden bei ca. 20° C nitriert.
2	86%	96%	166⅔	333⅓	1	2	11,87	11,83	**11,85**	
3	86%	96%	125	375	1	3	11,43	11,33	**11,38**	
4	92%	96%	250	250	1	1	13,02	13,06	**13,04**	
5	92%	96%	166⅔	333⅓	1	2	12,86	12,88	**12,87**	
6	92%	96%	125	375	1	3	12,54	12,66	**12,60**	
7	98%	96%	250	250	1	1	13,09	13,24	**13,17**	
8	98%	96%	166⅔	333⅓	1	2	12,76	12,89	**12,83**	
9	98%	96%	125	375	1	3	12,44	12,41	**12,43**	

Tabelle I.

Hieraus ersieht man, daß die Nitrierung am günstigsten verläuft, wenn die Salpetersäure möglichst hochprozentig (s = 1,5) ist und gleiche Mengen Salpetersäure und Schwefelsäure (s = 1,84) angewandt werden. Rauchende Schwefelsäure zu gebrauchen, davon wurde abgesehen, weil in neueren Arbeiten die rauchende Schwefelsäure allgemein als ungünstig für den Nitrierprozess bezeichnet wird.

10. Es wurden 30 g Watte in 96% HNO_3 und 96% H_2SO_4 nitriert. $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 1$.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,0905 g	0,0791 g
Barometerstand . .	749 mm	753 mm
Temperatur	21° C	20° C
ccm NO	19,6 ccm	17,1 ccm
% N	12,12%	12,22%

Mittel **12,17**% N

Die im Versuche 10 angewandte Valentiner Säure war nicht ganz klar wie die im Versuch 7 angewandte, wo 13,17% N erreicht wurde; sie enthielt 2% HNO_3 weniger, dagegen war Untersalpetersäure vorhanden, die nachteilig auf die Nitrierung wirkte.

11. Mit derselben 96% HNO_3 und 96% H_2SO_4 wurden 10 g Watte im Vakuum nitriert. $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 1$. Der Versuch wurde analog der Darstellung der Nitrocellulose in der Technik angestellt. (Z. f. ang. Ch. 1908, 732.)

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,0993 g	0,1005 g
Barometerstand . .	751 mm	745 mm
Temperatur	21° C	20° C
ccm NO	22,5 ccm	22,8 ccm
% N	12,71 %	12,69 %
	Mittel **12,70** % N	

Versuche 10 und 11 zeigen, daß die im Vakuum nitrierte Cellulose mehr Stickstoff (0,5 %) enthält. Dies erklärt sich daraus, daß durch Evakuieren die in den Capillaren der Watte befindliche Luft ausgesaugt wird, und daß dadurch die Nitrierflüssigkeit die Watte überall benetzen kann. Die Cellulose wird gleichmäßig nitriert, und es entsteht ein höher nitriertes Produkt. — Es wurde nun versucht Kollodiumwolle herzustellen:

12. 10 g Watte wurden in 250 g 75 % HNO_3 und 250 g 96 % H_2SO_4 ungefähr 1½ Stunden bei 40° nitriert (nach Guttmann).

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1109 g	0,0998 g
Barometerstand . .	755 mm	752 mm
Temperatur	21° C	21° C
ccm NO	23,5 ccm	21,2 ccm
% N	11,95 %	11,93 %
	Mittel **11,94** % N	

Da die in Versuch 12 gebildete Nitrocellulose nicht den Anforderungen der Kollodiumwolle entsprach, — sie war nicht vollständig in Ätheralkohol löslich, nur ca. ⅓, — wurde in Versuch 13 nur 1 Stunde unter denselben Bedingungen, also 75 % HNO_3 und 96 % H_2SO_4 bei 40° C nitriert.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1957 g	0,2435 g
Barometerstand . .	753 mm	755 mm
Temperatur	10° C	10° C
ccm NO	31,4 ccm	39,45 ccm
% N	9,50 %	9,64 %
	Mittel **9,57** % N	

Das aus Versuch 13 erhaltene Produkt hatte bereits die Struktur der Verbandswatte vollständig verloren, es war schon etwas pulverartig, staubartig und in Ätheralkohol (2 Teile Äther und 1 Teil Alkohol) ganz und gar löslich. Es entsprach also

den Anforderungen der Kollodiumwolle, sie wird infolgedessen später stets Kollodiumwolle genannt werden.

Nach einer andern Vorschrift wurde auch versucht Kollodiumwolle herzustellen und zwar wurden — als Versuch 14 — 10 g Watte in 250 g 86% HNO_3 und 250 g 96% H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 20° C) 12 Stunden lang nitriert.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,2588 g	0,2017 g
Barometerstand . .	756 mm	756 mm
Temperatur	19° C	20° C
ccm NO	35,6 ccm	26,8 ccm
% N	7,84%	7,54%
	Mittel **7,69**% N	

Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei diesem nicht einheitlich nitrierten Produkte die roten Dämpfe, die sich ausnahmsweise beim Nitrierprozesse bildeten, schädlich gewirkt haben. Diese Nitrocellulose mit ca. 7,7% N, die nicht einmal verpuffte, sondern nur wenig besser wie gewöhnliche Watte verbrannte, war unbrauchbar, da sie sich nicht vollständig in Ätheralkohol löste. Es ist früher mit demselben Säuregemisch nur 2 Stunden bei derselben Temperatur nitriert worden, wobei ein Produkt von 12,21% N resultierte (Versuch 1). Es scheint also, daß auch die lange Zeitdauer der Nitrierung schädlich einwirkt. Die Hauptursache der geringen und uneinheitlichen Nitrierung ist sicher die reichliche Bildung von nitrosen Gasen. — Was die Zeitdauer anbetrifft, so wurde erst 6 Stunden nitriert und schließlich 8 Tage anstatt 2 Stunden wie in den ersten Versuchen. Wie in Versuch 1 wurden 10 g Watte mit 86% HNO_3 und 96% H_2SO_4 nitriert, $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 1$, aber statt 2 Stunden 6 Stunden als Versuch 15.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1321 g	0,1048 g
Barometerstand . .	756 mm	756 mm
Temperatur	20° C	20° C
ccm NO	27,9 ccm	21,9 ccm
% N	11,98%	11,84%
	Mittel **11,91**% N	

Versuch 16. Es wurden 10 g Watte in 86% HNO_3 und 96% H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur 8 Tage nitriert. $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 1$.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1269 g	0,1630 g
Barometerstand . .	747 mm	748 mm
Temperatur	15° C	16° C
ccm NO	22,4 ccm	28,3 ccm
% N	10,13 %	9,99 %
	Mittel **10,06** % N	

Die beiden letzten Nitrierversuche beweisen, daß ein allzu langes Nitrieren nicht nur vollständig nutzlos, sondern sogar schädlich ist. Zum Vergleich seien folgende Versuche zusammengestellt:

Versuch	1	2 Stunden	nitriert . . .	12,21 % N	im Endprodukt.
„	15	6 „	„ . . .	11,91 % N	
„	16	8 Tage	„ . . .	10,06 % N	

Säurenverhältnis und Konzentration der Säuren, sowie die Temperatur, bei der nitriert wurde, waren bei allen 3 Versuchen dieselben.

C.) Untersuchung der Stabilität der Nitrocellulose.

Sehr interessant und von größter Wichtigkeit ist die Stabilität der Nitrocellulose und davon abhängig die Explosionsgefahr. Um gute stabile Nitrocellulose zu bekommen, muß man sie gut waschen und mehreremals stundenlang auskochen, wie bereits schon früher gesagt war. Die für die Arbeit angefertigten Proben der Nitrocellulose wurden, falls sie wochenlang gebraucht oder aufbewahrt werden sollten, unter Wasser aufbewahrt und möglichst dem Sonnenlichte fern gehalten. Es sei gleich hier ein Beispiel der Stabilität angeführt. Schießbaumwolle von 12,43% N. (Versuch 9) wurde, nachdem sie 10 Monate lang unter Wasser gelegen hatte, getrocknet und analysiert.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1165 g	0,1332 g
Barometerstand . .	754 mm	754 mm
Temperatur . . .	17° C	17° C
ccm NO	25,2 ccm	28,7 ccm
% N	12,42%	12,38%
	Mittel **12,40** % N	

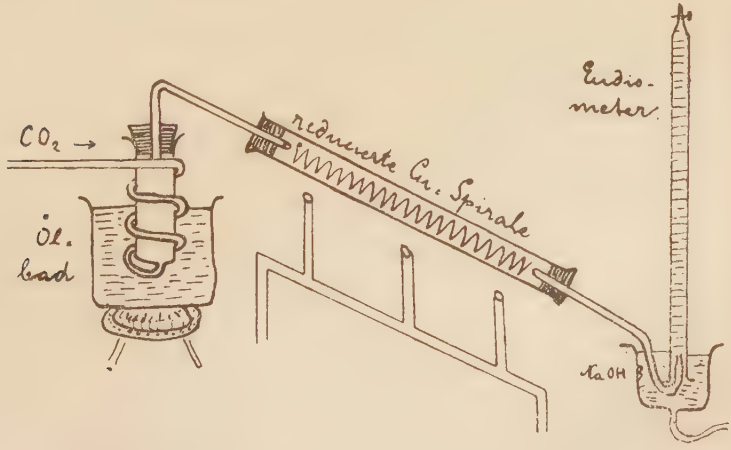
d. h. in 10 Monaten hatte die unter Wasser aufbewahrte Nitrocellulose 0,03 % N abgenommen, was vollständig unberück-

sichtigt bleiben kann. Es ist demnach keine merkliche Zersetzung eingetreten. Die in der Glasflasche trocken aufbewahrte Nitrocellulose hatte in 10 Monaten 0,16% N abgenommen, wie aus folgender Analyse hervorgeht.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1003 g	0,1033 g
Barometerstand . .	748 mm	754 mm
Temperatur	21° C	17° C
ccm NO	21,8 ccm	22,0 ccm
% N	12,31%	12,23%
	Mittel	12,27% N

Zur Ergänzung meiner eigenen Versuche sei hier aus einer Arbeit des Herrn Tedesco die folgende Stabilitätstabelle erweitert. Die Versuche wurden angestellt, um zu erfahren, ob die mit verschiedenen Nitriergemischen dargestellten Nitrocellulosen sich nicht nur in ihrem Stickstoffgehalt, sondern auch in ihrer Stabilität unterscheiden. Die Stabilität wurde nach der von Will (Escales, Explosivstoffe II. 186) vorgeschlagenen Methode geprüft, da nur diese Methode zuverlässigen Aufschluß darüber gibt, bei welcher Temperatur die Zersetzung der Nitrocellulose beginnt, und wie sie sich des Weiteren verhält. Aus der Skizze ist die Anordnung des Apparates sofort erklärlich.



Zur Untersuchung wurden stets 0,2 gr. Nitrocellulose verwandt. Nachdem der Zersetzungsapparat luftleer gemacht worden war, wurde die reduzierte Kupferspirale erhitzt und das Ölbad so erwärmt, daß die Temperatur aller 10 Minuten um 10° stieg.

Nach 10 Minuten wurde die Abspaltung des durch die Kupferspirale reduzierten NO als N abgelesen. Bei stärkerer Zersetzung, d. h. bei ungefähr 135°, wurde diese Temperatur ohne Steigerung eingehalten und so aller 10 Minuten abgelesen.

No.	Material	bis 55°	bis 65°	bis 75°	bis 85°	bis 95°	bis 105°	bis 115°	bis 125°	bis 135°	bei 135°	bei 135°	bei 135°	bei 135°	bei 135°	bei 135°	bei 135°	bei 135°	Gesamtstickstoff
1	12,21%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,7	1,5	4,4	1,1	0,9	0,4	0,4	0,4	0,5	0,3	12,2
2	11,85%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	1,8	1,9	1,8	1,5	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	10,4
3*	11,50%	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,7	1,8	1,1	0,6	0,5	0,5	0,4	0,2	0,2	0,2	7,4
4*	12,11%	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	1,2	Explosion									3,2
5*	11,74%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	1,1	0,7	0,7	0,9	1,0	0,5	0,5	0,2	0,2	7,7
6*	11,20%	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	1,2	0,8	0,8	0,5	0,3	0,2	0,2	0,2	6,4
7*	12,83%	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,8	0,9	0,6	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	5,8
8	12,44%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	2,1	1,5	1,7	1,7	1,5	1,2	0,6	0,4	0,2	0,2	12,8
9	12,43%	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,7	Explosion								3,2
10*	12,70%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,8	0,9	1,7	3,9	1,3	1,2	1,0	0,4	0,5	0,2	0,2	13,3

Tabelle II.

Obgleich die Methode von Will nicht ganz einwandfrei ist, genügt sie im Falle der Vergleichung wie hier. Man sieht aus dieser Tabelle, daß die Zersetzung bis 115° ziemlich einheitlich vor sich geht, dann findet eine größere Stickstoffabspaltung statt und schließlich nimmt die Zersetzung wieder ab bis auf den Anfangswert. Mit Ausnahme von 7 ist mit dem Steigen des Stickstoffgehaltes ein Steigen des abgespaltenen Stickstoffes verbunden; es scheint also höher nitrierte Cellulose weniger stabil zu sein als die niedrigere.

Entzündungstemperatur.

Im Anschluß an die Stabilitätsproben soll sofort die Bestimmung der Entzündungstemperatur erledigt werden. Man bringt wenig Substanz in ein Reagenzglas, das sich in einem Ölbad befindet, welches langsam erhitzt wird bis die Explosion stattfindet. Man entfernt nun die Flamme und schreibt sich die Temperatur der Explosion auf. Man wirft nun immer wieder neue Substanz in das Reagenzglas so lange, bis diese nicht mehr explodiert, und bestimmt diese Temperatur. Man findet so zwei Zahlen, die ziemlich verschieden sind, denn es ist ein großer Unterschied, ob man die Nitrocellulose allmählich erhitzt, oder ob man sie

*) Versuche des Herrn Tedesco.

plötzlich in hoch erhitzte Gefäße bringt. Das erklärt sich daraus, daß im Falle der allmählichen Erhitzung eine Zersetzung stattfindet, deren Endprodukt weit höher entzündlich ist als das Ausgangsprodukt, d. h. der unzersetzten Nitrocellulose. Im allgemeinen besteht ca. 20—25° C Unterschied zwischen den beiden Entzündungstemperaturen. Folgende Tabelle zeigt, daß die Entzündungstemperaturen der dargestellten Produkte ziemlich gleichmäßig bei einer Temperatur von 180—190° bezw. 160—170° liegen. Aus der Entzündungstemperatur sieht man sofort, ob man eine gute Nitrocellulose hat oder nicht.

Versuch	% HNO_3	% H_2SO_4	HNO_3 : H_2SO_4	% N	Dauer der Nitrierung	Entzündungstemperatur allmähl. Steigerung	Entzündungstemperatur plötzl. Einwerfen
1	86	96	1 : 1	12,21	2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur	186°	163°
2	86	96	1 : 2	11,85		181°	160°
3	86	96	1 : 3	11,38		180°	159°
4	92	96	1 : 1	13,04		185°	158°
5	92	96	1 : 2	12,87		185°	160°
6	92	96	1 : 3	12,60		181°	161°
7	98	96	1 : 1	13,15		184°	158°
8	98	96	1 : 2	12,83		185°	160°
9	98	96	1 : 3	12,43		181°	164°
10	96	96	1 : 1	12,17		185°	161°
11	96	96	1 : 1	12,70	do. i. Vakuum	184°	165°
12	75	96	1 : 1	11,94	1½ Std. 40° C	181°	162°
13	75	96	1 : 1	9,57	1 „ 40° C	189°	168°
14	86	96	1 : 1	7,69	12 Stunden	194°	176°
15	86	96	1 : 1	11,91	6 „	185°	162°
16	86	96	1 : 1	10,06	8 Tage	190°	166°

Tabelle III.

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß Probe 14 und 16 mit den Entzündungstemperaturen 194°, 190° bezw. 176°, 166° die am schwersten entzündbaren sind, was seinen Grund in dem niedrigen Stickstoffgehalt dieser Nitrocellulosen haben dürfte, 7,69 % N bezw. 10,06 % N. Im übrigen gibt die Tabelle einen quantitativen Aufschluß nicht.

D. Löslichkeit.

In Bezug auf Löslichkeit unterscheidet man zwei Arten von Nitrocellulosen, die in Ätheralkohol unlösliche Schießbaumwolle

und die darin zu einer kolloïden Flüssigkeit lösliche Kollodiumwolle. Aceton, Nitrobenzol u. a. lösen beide Nitrocellulosen. Bei den vorhandenen 16 Proben wurden nur qualitative Löslichkeitsversuche vorgenommen, da sich eine scharfe Trennung gar nicht durchführen läßt, weil auch Schießwolle stets mehr oder weniger in Ätheralkohol lösliche Bestandteile enthält. Die folgenden Versuche sollen einen Einblick über die Löslichkeit der Nitrocellulose in Ätheralkohol geben.

1. 2,9443 g Nitrocellulose Nr. 10 von 12,17 % N wurden in ca. 300 ccm Ätheralkohol 24 Stunden stehen gelassen, ab und zu geschüttelt, dann filtriert, Filter ausgewaschen, getrocknet, gewogen.

Glas + Substanz =	10,6520 g	Angew. Substanz =	2,9443 g
„ =	7,8240 g	Ungel. „ =	2,8280 g
Substanz =	2,8280 g	Gelöste Substanz =	0,1163 g

Es wurden mithin **3,95** % dieser Nitrocellulose gelöst. Das Filtrat wurde eingedampft, daß Äther und Alkohol verdampften, getrocknet und eine Stickstoffuntersuchung vorgenommen.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1380 g	0,1160 g
Barometerstand . .	754 mm	756 mm
Temperatur	20° C	20° C
ccm NO	25,1 ccm	21,0 ccm
% N	10,29 %	10,27 %

Mittel **10,28** % N

Hieraus sieht man, daß die Schießwolle von 12,16 % N sogar Nitrocellulose von 10,28 % N enthält, bez. verschiedene anders nitrierte Cellulosen, die in Ätheralkohol löslich sind und deren arithmetisches Mittel des Stickstoffgehaltes 10,28 % ist. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß man beim Nitrieren der Cellulose nicht ein einheitliches Produkt, sondern eine Reihe von Nitrocellulosen mit verschiedenen Stickstoffgehalt erhält; dafür spricht auch der Umstand, daß man selten den in der Analyse gefundenen Prozentsatz an Stickstoff mit dem in Einklang bringen kann, den man theoretisch aus der Formel für Nitrocellulose berechnen kann.

Es wurde die in Ätheralkohol unlösliche Nitrocellulose analysiert.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1032 g	0,1121 g
Barometerstand . .	750 mm	750 mm
Temperatur	20° C	20° C
ccm NO	22,5 ccm	24,6 ccm
% N	12,29 %	12,35 %
	Mittel **12,32** % N	

Dadurch, daß die in Ätheralkohol lösliche Nitrocellulose entfernt wurde, stieg der Stickstoffgehalt von 12,16 % auf 12,32 %.

2. Ein ähnlicher Versuch wurde mit der Kollodiumwolle Nr. 12 vorgenommen. 5,1215 g Substanz von 11,94 % N wurden in 250 g Ätheralkohol 24 Stunden stehen gelassen und mehreremals geschüttelt. Es bildet sich dickflüssige Gelatine, die Collodium ist. Da filtrieren und absaugen unmöglich war, wurden noch 250 g Ätheralkohol hinzugefügt, geschüttelt, dann gewartet bis sich das dickflüssige zu Boden gesetzt hatte, abgesaugt und das Filter getrocknet. Aus dem Filtrat wurde Kollodiumwolle durch Wasser gefüllt. 30 %—40 % der angewandten Nitrocellulose blieben ungelöst. Die Stickstoffbestimmung wurde von der Kollodiumwolle gemacht, die sich bereits in 250 g gelöst hatte (a), als auch von der durch Wasser gefüllten (b).

Stickstoffbestimmung a:

Angew. Substanz .	0,1087 g	0,0931 g
Barometerstand . .	751 mm	750 mm
Temperatur	22° C	20° C
ccm NO	22,3 ccm	19,2 ccm
% N	11,45 %	11,61 %
	Mittel **11,53** % N	

Stickstoffbestimmung b:

Angew. Substanz .	0,1329 g	0,1281 g
Barometerstand . .	755 mm	755 mm
Temperatur	22° C	22° C
ccm NO	27,8 ccm	27,1 ccm
% N	11,74 %	11,87 %
	Mittel **11,81** % N	

Diese Versuche zeigen: 1. daß die am wenigsten Stickstoff enthaltende Kollodiumwolle zuerst in Lösung geht; 2. daß durch

Zusatz derselben Menge Ätheralkohol höher nitrierte Cellulose in Lösung übergeführt wird, und 3. daß die höchst nitrierte Cellulose (Stickstoffgehalt ca. 12 %) ungelöst bleibt. Daraus resultiert, daß die angewandte Kollodiumwolle ebenfalls kein einheitliches Produkt ist, sondern ein Gemisch verschiedener Nitrocellulosen genau wie die Schießbaumwolle.

Die andern Proben waren in Ätheralkohol nicht, bez. wenig löslich, wenn sie über 12 % N enthielten, als Nr. 1: 12,21 % N; Nr. 4: 13,04 % N; Nr. 5: 12,87 % N; Nr. 6: 12,60 % N; Nr. 7: 13,15 % N; Nr. 8: 12,83 % N; Nr. 9: 12,43 % N; Nr. 11: 12,70 % N; dagegen waren sie in Ätheralkohol ganz oder fast vollständig löslich, wenn sie weniger als 12 % N enthielten, also Nr. 2: 11,85 % N; Nr. 3: 11,38 % N; Nr. 13: 9,57 % N; Nr. 14: 7,69 % N; Nr. 15: 11,91 % N; Nr. 16: 10,06 % N. Alle Proben waren aber löslich in Aceton, Benzol und Essigäther.

Im Anschluß daran wurden 1,9160 g Schießbaumwolle Nr. 10 [12,17 % N] in ca. 100 g Aceton gelöst; es entstand eine dickflüssige Lösung. Aus dieser wurde durch 10 ccm Wasser Nitrocellulose gefüllt, filtriert und das Filtrat gewaschen. Leider geht durch die Verdunstung des Acetons etwas Nitrocellulose verloren; es bieten sich überhaupt hierbei technische Schwierigkeiten, die mich veranlaßten, nicht quantitativ die ausgeschiedene Menge zu bestimmen, sondern nur den Stickstoffgehalt. Das Filtrat wurde getrocknet und dann analysiert. Es zeigte sich hierbei, daß die höchstnitrierte Cellulose (12,26 % N) zuerst ausgeschieden wurde, was auch wiederum ein Beweis dafür ist, daß die Nitrocellulose kein einheitliches Produkt ist.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,2116 g	0,0973 g
Barometerstand . .	751 mm	751 mm
Temperatur	22° C	22° C
ccm NO	46,4 ccm	21,4 ccm
% N	12,24 %	12,28 %

Mittel 12,26 % N

Aus der Lösung wurde zum zweiten Male mit 10 ccm Wasser Nitrocellulose gefällt und auf ihren Stickstoffgehalt untersucht.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1316 g	0,1006 g
Barometerstand . .	747 mm	754 mm
Temperatur	22°	20°
ccm NO	28,8 ccm	21,5 ccm
% N	12,15 %	12,097 %
	Mittel	**12,12** % N

Es wurde nun aber von einer weiteren Verfolgung dieser Beobachtungen abgesehen und die Untersuchungen über die Zersetzung der Nitrocellulose durch Säuren aufgenommen.

III. Versuche über Zersetzung der Nitrocellulose durch Säuren.

▭▭▭

A. Einwirkung der Salpetersäure.

Bei der Zersetzung der Nitrocellulose durch Säuren wurde zweierlei beobachtet: die Abnahme an Stickstoff und die Abnahme an Gewicht, denn die letztere war bei den meisten Versuchen schon mit bloßem Auge sichtbar. Der Gang des Versuches war folgender: Eine abgewogene Menge Nitrocellulose von bestimmtem Stickstoffgehalt wurde eine gewisse Zeit $^1/_2$, 1 oder 2 Stunden in 10%, 20% oder 30% Salpetersäure in einem Kolben, der mit Rückflußkühler versehen war, gekocht. Dann wurde das erhaltene Produkt gut gewaschen, längere Zeit ausgekocht bis Lackmuspapier keine saure Reaktion mehr gab, getrocknet und gewogen. Das Ausgangsgewicht und das Endgewicht ergeben ohne weiteres die Gewichtsabnahme, wobei hauptsächlich darauf zu achten ist, daß die Nitrocellulose immer gleich trocken ist. Der Stickstoffgehalt des Endprodukts ist wie bisher zu bestimmen. Folgende Versuche und Tabellen gewähren einen Einblick über den Einfluß verschiedener Salpetersäuren auf Schießwolle und Kollodiumwolle.

1. Veränderung des Stickstoffgehaltes.

1. 2,25 g wurden in der 50fachen Menge Salpetersäure von 10% HNO_3 $^1/_2$ Stunde gekocht. Ausgangsmaterial: 12,60% N; Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1042 g	0,1211 g
Barometerstand . .	758 mm	758 mm
Temperatur	16° C	16° C
ccm NO	22,7 ccm	26,2 ccm
% N	12,63%	12,55%
	Mittel	**12,59% N**

d. h. nach $^1/_2$ Stunde Kochen in 10 % HNO_3 verändert sich diese Schießwolle nicht.

2. 2,25 g Schießwolle No. 6 [12,60 % N] wurden in Salpetersäure von 10 % HNO_3 1 Stunde lang gekocht. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,2202 g	0,1049 g
Barometerstand . .	758 mm	757 mm
Temperatur	16° C	16° C
ccm NO	47,4 ccm	22,4 ccm
% N	12,48 %	12,37 %
	Mittel	**12,43** % N

d. h. die Schießwolle verliert durch das einstündige Kochen mit 10 % HNO_3 etwas Stickstoff, nach der Analyse 0,17 %.

3. 2,25 g Nitrocellulose No. 6 [12,60 % N] wurden 2 Stunden mit Salpetersäure von 10 % HNO_3 gekocht. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1098 g	0,1097 g
Barometerstand . .	758 mm	758 mm
Temperatur	16° C	16° C
ccm NO	23,1 ccm	22,9 ccm
% N	12,20 %	12,107 %
	Mittel	**12,15** % N

d. h. die Schießwolle hat durch das 2 Stunden lange Kochen mit 10 %iger Salpetersäure 0,45 % N verloren. Im übrigen ist noch zu bemerken, daß die Endprodukte aller 3 Versuche äußerlich nicht verschieden vom Ausgangsmaterial waren, die Struktur war beibehalten worden und alle 3 Produkte brannten genau so explosiv ab wie vorher.

4. 3 g Schießwolle No. 10 [12,17 % N] wurden $^1/_4$ Stunde in 20 %iger Salpetersäure genau wie die ersten 3 Proben gekocht. Bei den ersten 3 Versuchen traten nitrose Dämpfe mäßig auf, bei Versuch 4—6 etwas lebhafter. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1015 g	0,1534 g
Barometerstand . .	745 mm	743 mm
Temperatur	20° C	20° C
ccm NO	22,1 ccm	33,4 ccm
% N	12,17 %	12,14 %
	Mittel	**12,16** % N

d. h. das Kochen $^1/_4$ Stunde mit 20%iger Salpetersäure hat die Nitrocellulose nicht verändert.

5. 3 g Schießwolle No. 10 [12,17% N] wurden $^1/_2$ Stunde in Salpetersäure von 20% HNO_3 gekocht. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1108 g	0,1559 g
Barometerstand . .	741 mm	743 mm
Temperatur	20° C	20° C
ccm NO	23,8 ccm	33,5 ccm
% N	11,94%	11,98%
	Mittel	**11,96%**

d. h. die Schießbaumwolle hat durch das Kochen in 20%iger Salpetersäure $^1/_2$ Stunde lang 0,21% N abgenommen, das entspricht fast der Abnahme an Stickstoff in Versuch 2, wo 1 Stunde in 10%iger Salpetersäure gekocht wurde und die Abnahme 0,17% N betrug.

6. 3 g Schießwolle No. 10 [12,17% N] wurden 1 Stunde lang in 20%iger Salpetersäure gekocht. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,2136 g	0,1412 g
Barometerstand . .	754 mm	747 mm
Temperatur	19° C	20° C
ccm NO	42,9 ccm	29,2 ccm
% N	11,42%	11,59%
	Mittel	**11,51% N**

d. h. die Schießwolle hat nach dem Kochen 1 Stunde in 20%iger Salpetersäure 0,66% N weniger als vorher.

Diese Schießwolle No. 10 wurde 2 Stunden in 20%iger Salpetersäure gekocht, da aber bereits eine vollständige Zerstörung der Struktur eingetreten war und andererseits eine ganz bedeutende Gewichtsabnahme stattgefunden hatte, so war es unmöglich, den Gehalt an Stickstoff beim Endprodukt zu bestimmen.

7. Es wurden ca. 4 g Nitrocellulose No. 11 [12,70% N] wie üblich in 30%iger Salpetersäure $^1/_4$ gekocht. Es fand eine heftige Entwicklung von Nitrose statt, und nach der Viertelstunde war bereits die Struktur der Cellulose vollständig verloren gegangen und eine größere Gewichtsabnahme hatte stattgefunden. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,2310 g	0,1838 g
Barometerstand . .	750 mm	752 mm
Temperatur	15° C	19° C
ccm NO	47,3 ccm	38,15 ccm
% N	11,80 %	11,77 %
	Mittel	**11,79** % N

d. h. die Schießwolle hat 0,91 % N abgenommen durch das Kochen $^1/_4$ Stunde in 30%iger Salpetersäure.

8. Es wurden 3 g Schießwolle No. 11 [12,70 % N] in 30%iger Salpetersäure $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,2214 g	0,2190 g
Barometerstand . .	747 mm	745 mm
Temperatur	15° C	20° C
ccm NO	47,1 ccm	44,8 ccm
% N	11,44 %	11,44 %
	Mittel	**11,44** % N

d. h. die Schießwolle hat 1,26 % N abgenommen.

Da die Versuche mit 20%iger Salpetersäure keine vollständige Versuchsreihe gaben, wurde Probe No. 1 [12,21 % N] mit 20%iger Salpetersäure $^1/_2$, 1 und 2 Stunden behandelt.

9. Es wurden 2 g Schießwolle No. 1 [12,21 % N] in 20%iger Salpetersäure $^1/_2$ Stunde gekocht. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1195 g	0,1963 g
Barometerstand . .	756 mm	750 mm
Temperatur	16° C	15° C
ccm NO	24,8 ccm	40,9 ccm
% N	12,00 %	12,01 %
	Mittel	**12,01** % N

d. h. bei dem halbstündigen Kochen sind 0,20 % N verloren gegangen.

10. Es wurden 2 g Schießwolle No. 1 [12,21 % N] in 20%iger Salpetersäure 1 Stunde gekocht. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1179 g	0,1372 g
Barometerstand . .	751 mm	756 mm
Temperatur	16° C	12° C
ccm NO	24,2 ccm	27,0 ccm
% N	11,79 %	11,61 %
	Mittel	**11,70** % N

d. h. bei dem Kochen 1 Stunde in Salpetersäure von 20% HNO_3 hat diese Schießbaumwolle 0,51 % N verloren.

11. Es wurden 3 g Schießwolle No. 1 [1,221 % N] 2 Stunden in 20%iger Salpetersäure gekocht. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,2927 g	0,1125 g
Barometerstand . .	758 mm	747 mm
Temperatur	17° C	20° C
ccm NO	58,1 ccm	22,9 ccm
% N	11,46 %	11,41 %
	Mittel	**11,44** % N

d. h. diese Nitrocellulose hat nach 2stündigem Kochen mit 20%iger Salpetersäure 0,77 % N abgenommen.

Die Versuche 1—11 zeigen folgendes, wie auch aus der nachstehenden Tabelle sofort zu ersehen ist.

1. Die Einwirkung verdünnter Salpetersäure, z. B. 10%iger, bedeutet keinen Verlust an Stickstoff für die Schießbaumwolle, wenn sie nicht die Dauer von $^1/_2$ Stunde überschreitet, ebenso unschädlich ist das Kochen der Nitrocellulose mit 20%iger Salpetersäure, wenn es nicht länger als $^1/_4$ Stunde geschieht.

2. Beim Steigern der Konzentration der Salpetersäure oder der Dauer des Kochens wird auch die Abnahme am Stickstoffgehalt gesteigert, und zwar ersetzt die doppelte Konzentration der Säure die doppelte Zeitdauer des Kochens und ebenso natürlich auch umgekehrt.

3. Bei keiner Zersetzung der Versuche 1—11 fiel der Stickstoffgehalt des Endproduktes unter 11,44% N. Es wurde versucht, den Stickstoffgehalt des Endproduktes tiefer zu bekommen durch Zersetzung mit verdünnter Salpetersäure, was aber mißlang, weil bei längerem Kochen der Nitrocellulose von 11,44% N eine bedeutende Gewichtsabnahme beobachtet wurde bis über 50%, nicht

aber mehr eine Abnahme am Stickstoffgehalt. Die Struktur der Cellulose war natürlich in solchen Fällen stets völlig verloren gegangen und das Endprodukt war meist pulverartig.

Versuch	Salpetersäure	Dauer der Zersetzung	% N des Ausgangsmaterials	% N des Endproduktes	Abnahme	Bemerkungen
1	10%	½ Stunde	12,60	12,59	0,01%	keine Veränderung
2	10%	1 „	12,60	12,43	0,17%	etwas „
3	10%	2 Stunden	12,60	12,15	0,45%	in der zweiten Stunde doppelte Abnahme als in der ersten
4	20%	¼ Stunde	12,17	12,16	0,01%	wie 1
5	20%	½ „	12,17	11,96	0,21%	etwas Veränderung
6	20%	1 „	12,17	11,51	0,66%	vergl. 3
7	20%	½ „	12,21	12,01	0,20%	wie 5
8	20%	1 „	12,21	11,70	0,51%	ähnlich 3 und 6
9	20%	2 „	12,21	11,44	0,77%	Endprodukt: Minimum
10	30%	¼ „	12,70	11,79	0,91%	sehr reichl. Veränderung
11	30%	½ „	12,70	11,44	1,26%	Minimum; vergl. 9.

Tabelle IV.

Desgleichen wurden auch Zersetzungsversuche konz. Salpetersäure [86% HNO_3] angestellt, die folgende Resultate ergaben:

in der Wärme wurde Schießwolle sofort gelöst,
bei gewöhnlicher Temperatur allmählich (3—4 Wochen).

Es ist nun sehr interessant, die Frage zu lösen; was bildet sich bei der Zersetzung der Nitrocellulose? Diese Frage exakt zu beantworten ist sehr schwierig. Daß sich bei der Zersetzung Nitrose bildet, hauptsächlich salpetrige Säure, ist selbstverständlich, aber was wird aus der Cellulose? Um dies zu untersuchen, wurden verschiedene Mengen in Kolben mit verschiedenprozentiger Salpetersäure gekocht und destilliert, das Destillat aufgefangen und qualitativ analysiert. Es war sauer und gab nach Neutralisation mit Ammoniak mit Fe_2Cl_6 einen Niederschlag, der wahrscheinlich von Fettsäuren kommt, die sich durch Oxydation gebildet haben können. Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure, auf die eingehend geprüft wurde, konnten nicht nachgewiesen werden. Da sich bei dieser Untersuchung verschiedene analytische Schwierigkeiten bildeten und da das Gebiet der Cellulose heutzutage noch ziemlich dunkel ist, was die Analysen doppelt schwierig machte, wurde

davon abgesehen, die Destillate bis zu einem genügenden Resultate zu untersuchen, das die Fettsäure oder Fettsäuren genau bestimmt. Die Reaktion auf Fettsäuren mit $Fe_2 Cl_6$ gelang immer hierbei.

2. Gewichtsabnahme.

Wie schon erwähnt, findet bei der Zersetzung der Nitrocellulose durch irgendwelche Salpetersäure auch eine Abnahme des Gewichtes statt, d. h. ein Teil der Nitrocellulose verschwindet oder geht in Lösung. Um den Gewichtsverlust vergleichen zu können, wurde stets Probe 10 [12,17 % N] angewandt und in einem Kolben gekocht, der mit Rückflußkühler versehen war, wie üblich ausgewaschen, ausgekocht, getrocknet und gewogen.

1. 1,5513 g wurden $^1/_2$ Stunde in 10%iger Salpetersäure gekocht und gaben 1,4999 g, also 0,0514 g Gewichtsabnahme, d. h. **3,31 %**.

2. 1,4999 g wurden 1 Stunde gekocht in 10%iger Salpetersäure und wogen dann 1,3568 g, also 0,1431 g war Gewichtsabnahme d. h. **9,54 %**.

3. 1,3568 g wurden 1 Stunde in 10%iger Salpetersäure gekocht und somit waren 1,4999 g im ganzen 2 Stunden gekocht. Gewicht 1,0996 g, Verlust 0,2572 g, d. h.
in der zweiten Stunde **18,96 %**
in zwei Stunden **28,50 %**.

4. 2,6840 g Schießwolle wurden $^1/_2$ Stunde in 20%iger Salpetersäure gekocht
2,4362 g wog sie nach dem Kochen
0,2478 g Verlust in der ersten halben Stunde = **9,24 %**

5. 2,4362 g Schießwolle wurden noch $^1/_2$ Stunde in 20%iger Säure gekocht
1,9393 g Gewicht des Endproduktes
0,4969 g Verlust in der zweiten halben Stunde = **18,51 %**
0,7447g Verlust in der ersten Stunde = **27,75 %**.

6. 1,9393 g noch 1 Stunde in 20%iger Salpetersäure gekocht
0,4526 g Gewicht des Endproduktes
1,4867 g Verlust in der zweiten Stunde = **55,39 %**
2,2314 g Verlust in zwei Stunden = **83,14 %**.

7. 2,8364 g Schießwolle wurden $^1/_2$ Stunde in 30%iger Salpetersäure gekocht
2,3896 g Gewicht des Endproduktes
0,4468 g Verlust in der ersten halben Stunde = **15,75 %**.

8. 3,9600 g wurden 1 Stunde in 30%iger Salpetersäure gekocht
2,0817 g Gewicht des Endproduktes
1,8783 g Verlust in einer Stunde = **47,43%**.

9. Es wurden 5 g Schießbaumwolle 2 Stunden in 30%iger Salpetersäure gekocht, im Laufe dieser 2 Stunden waren die 5 g verschwunden, d. h. gelöst worden.

No.	Ausgangs-material	½ Stunde	1 Stunde	2 Stunden	% HNO_3
1	12,17% N	3,31%	9,54%	28,5%	10% HNO_3
2	12,17% N	9,24%	27,75%	83,14%	20% HNO_3
3	12,17% N	15,75%	47,43%	über 100%	30% HNO_3

Tabelle V.

Aus dieser Tabelle für die Gewichtsabnahme der Nitrocellulose durch Kochen mit verd. Salpetersäuren geht hervor:

1. In der doppelten Zeit des Einwirkens einer kochenden Salpetersäure von bestimmtem Gehalt an HNO_3 steigt die Abnahme des Gewichtes um das dreifache.

2. Verdoppelt man die Konzentration der Salpetersäure, so wird die Gewichtsabnahme um das dreifache gesteigert.

3. Anstatt die Konzentration der Salpetersäure zu verdoppeln, kann man ebenso die Zeit verdoppeln, oder auch umgekehrt.

4. Mit der Dauer der Zeit der Einwirkung von kochender Salpetersäure verschwindet schließlich die Schießbaumwolle, ebenso mit dem Steigen der Konzentration, so daß gewöhnliche konzentrierte Salpetersäure schon in der Kälte allmählich löst.

Kollodiumwolle.

Es wurden nun noch einige Versuche über die Zersetzung der Kollodiumwolle durch verd. Salpetersäure, und zwar wurde Probe 13 mit 9,57% N angewandt.

12. Es wurden ungefähr 5 g dieser Kollodiumwolle ½ Stunde in der 50fachen Menge 10%iger Salpetersäure gekocht. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,2176 g	0,1859 g
Barometerstand . .	755 mm	755 mm
Temperatur	13° C	13° C
ccm NO	35,0 ccm	29,7 ccm
% N	9,42%	9,36%

Mittel **9,39%** N

d. h. diese Nitrocellulose hat durch das Kochen ½ Stunde in 10%iger Salpetersäure 0,18% N abgenommen.

13. Es wurden 5 g dieser Kollodiumwolle 1 Stunde in 10% Salpetersäure gekocht. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,2351 g	0,1472 g
Barometerstand . .	752 mm	752 mm
Temperatur	13° C	13° C
ccm NO	36,6 ccm	22,8 ccm
% N	9,006%	9,08%
	Mittel	**9,04**% N

d. h. die Kollodiumwolle hat bei einstündlichem Kochen mit 10%iger Salpetersäure 0,53% N abgenommen.

14. Es wurden 5 g Kollodiumwolle 2 Stunden in 10%iger Salpetersäure gekocht. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,3420 g	0,2425 g
Barometerstand . .	746 mm	744 mm
Temperatur	11° C	13° C
ccm NO	47,6 ccm	32,9 ccm
% N	7,98%	7,82%
	Mittel	**7,90**% N

d. h. diese Kollodiumwolle hat durch das 2 Stunden lange Kochen mit 10%iger Salpetersäure 1,67% N verloren. Die Struktur war vollständig verschwunden, es war nur noch ein Pulver vorhanden.

15. Es wurden 5 g dieser Nitrocellulose in 20%iger Salpetersäure ½ Stunde gekocht. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,2743 g	0,2370 g
Barometerstand . .	748 mm	748 mm
Temperatur	15° C	15° C
ccm NO	42,6 ccm	37,2 ccm
% N	8,93%	9,02%
	Mittel	**8,98**% N

d. h. die Kollodiumwolle hat durch das Kochen ½ Stunde in 20%iger Salpetersäure 0,59% N verloren.

16. Es wurden 5 g Kollodiumwolle 1 Stunde in 20%iger Salpetersäure gekocht. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,2219 g	0,1835 g
Barometerstand . .	747 mm	747 mm
Temperatur	13° C	13° C
ccm NO	30,4 ccm	24,8 ccm
% N	7,94 %	7,84 %
	Mittel	**7,89 % N**

d. h. die Kollodiumwolle hat durch das Kochen in 20 %iger Salpetersäure 1 Stunde lang 1,68 % N abgenommen.

17. Es wurden 8 g Kollodiumwolle 2 Stunden lang in 20 %iger Salpetersäure gekocht. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1780 g	0,1652 g
Barometerstand . .	749 mm	749 mm
Temperatur	20° C	20° C
ccm NO	20,8 ccm	18,9 ccm
% N	6,57 %	6,43 %
	Mittel	**6,50 % N**

d. h. in 2 Stunden nahm die Kollodiumwolle durch Kochen in 20 %iger Salpetersäure 3,07 % N ab.

Von Zersetzungsversuchen mit 30 %iger Salpetersäure wurde bei der Kollodiumwolle abgesehen, da diese Zersetzungen zu schnell verliefen und eine ganz bedeutende Gewichtsabnahme stattfand. Bei geringerer Zeit z. B. 5 Minuten werden die Bestimmungen sehr ungenau. Folgende Tabelle zeigt die Zersetzung durch Salpetersäure von 10 % und 20 % HNO_3 auf Kollodiumwolle bezogen.

No.	Ausgangsmaterial	% HNO_3	½ Stunde	1 Stunde	2 Stunden	Bemerkungen
1	9,57 % N	10 %	0,18 %	0,53 %	1,67 %	vergl. 2
2	9,57 % N	20 %	0,59 %	1,68 %	3,07 %	vergl. 1

Tabelle VI.

Diese Tabelle zeigt:

1. Daß bei der Kollodiumwolle genau wie bei der Schießwolle mit der Zunahme der Zeit der Einwirkung der Salpetersäure und mit der Steigerung der Konzentration der Säure auch die Zersetzung steigt, u. z. ersetzt auch hier die doppelte Zeit die doppelte Konzentration.

2. Daß sich ebenfalls wie bei der Schießwolle in der doppelten Zeit, bezw. bei der doppelten Konzentration der Salpetersäure die Zersetzung der Kollodiumwolle verdreifacht.

3. Daß sich die Kollodiumwolle schneller zersetzt durch Einwirkung von Salpetersäure als die Schießbaumwolle u. z.

Angew. Salpetersäure	Dauer der Einwirkung	Abnahme an Stickstoff	
		Schießbaumwolle	Kollodiumwolle
10 % HNO_3	½ Stunde	0,01 % N	0,18 % N
10 % HNO_3	1 „	0,17 % N	0,53 % N
10 % HNO_3	2 Stunden	0,45 % N	1,67 % N
20 % HNO_3	½ Stunde	0,21 % N	0,59 % N
20 % HNO_3	1 „	0,66 % N	1,68 % N

Tabelle VII.

Bemerkung: Die Gewichtsabnahme wurde quantitativ nicht durchgeführt, es wurde aber festgestellt, daß die Gewichtsabnahme bei der Kollodiumwolle bedeutend schneller vor sich geht als bei der Schießbaumwolle; so nahm z. B. die Kollodiumwolle bei ½ stündlichem Kochen mit 20%iger Salpetersäure ca. 50 % am Gewichte ab, die Schießbaumwolle unter denselben Bedingungen ungefähr nur 10 %.

B. Einwirkung von Schwefelsäure.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitrocellulose wurde nicht so eingehend behandelt wie die der Salpetersäure, da es sich bald herausstellte, daß die Schwefelsäure ebenso zersetzend nur etwas stärker wie die Salpetersäure wirkt. Es wurden bei der Zersetzung mit Schwefelsäure zunächst verschiedene Reagenzglasversuche gemacht, die hier kurz angeführt seien.

% Gehalt der Schwefelsäure	Wirkung auf Nitrocellulose
96 %	Total gelöst, erst farblos, dann gelblich, schlug schließlich in dunkelbraun bis schwarz um.
80 %	Nach einigen Stunden ohne Erwärmung gelöst.
70 %	Nach mehreren Tagen bei Zimmertemperatur gelöst.
60 %	Nur beim Erwärmen vollständig gelöst.
50 %	Nach längerem, lebhaften Sieden gelöst.
40 %	Nach stundenlangem Kochen auch gelöst.

Am interessantesten von diesen Zersetzungsversuchen ist der mit conc. Schwefelsäure, also ungefähr 96 % H_2SO_4-haltiger. Es wurde dieser Versuch mehreremals wiederholt und allemal die 50fache Menge Säure angewandt. Zuerst war die Flüssigkeit

farblos, obgleich etwas Nitrocellulose zersetzt und gelöst war, dann wurde die Flüssigkeit gelblich-gelb, es fand eine stürmische Entwicklung von nitrosen Gasen statt, die Gasentwicklung wurde heftiger, und es wurde darin wiederholt CO_2 mit Kalkwasser nachgewiesen. Dann schlug die Farbe der Flüssigkeit plötzlich um in dunkelbraun bis schwarz. Die Flüssigkeit wurde nun in viel kaltes Wasser langsam eingetragen, wobei wiederum nitrose Gase entwichen und sogar auch SO_2, die speziell auch beim Destillieren der Lösung wiederholt nachgewiesen wurde. Die reichlich verdünnte Flüssigkeit wurde nun destilliert, das Destillat aufgefangen und untersucht. Es destillierte bis ca. 105° C eine schwach saure, klare Lösung, die hauptsächlich aus Wasser bestand, sie gab folgende Reaktionen:

1. blaues Lackmuspapier wurde gerötet,
2. $Fe_2 Cl_6$ gab gelben-orangefarbenen Niederschlag,
3. $Ag NO_3$-Lösung gab braunen Niederschlag,
4. $Ba Cl_2$ und $Ca Cl_2$ gaben wenig weißen Niederschlag,
5. Geruch nach Brenztraubensäure,
6. Phenylhydrazin gab gelbe Fällung,
7. Phenylhydrazin in Eisessig gab gelben Niederschlag.

Die Untersuchung der dunklen Lösung der Nitrocellulose in Schwefelsäure war sehr schwierig und führte zu keinem befriedigenden Resultat. Es findet hier gewissermaßen eine vollständige Verbrennung statt (CO_2 wurde frei, schwarze Färbung), die das Analysieren sehr erschwert.

Als nachgewiesen werden betrachtet:

1. nitrose Gase N_2O, NO, NO_2, auch HNO_3,
2. schweflige Säure (SO_2),
3. Kohlensäureanhydrid (CO_2),
4. Oxalsäure ($C_2 H_2 O_4$),
5. Fettsäuren (Ameisensäure und Essigsäure nicht),
6. ev. Brenztraubensäure oder Brenztraubensäure-Alkohol.

Um die quantitative Zersetzung etwas kennen zu lernen, wurden 3 g Schießwolle Nr. 8 [12,83% N] 1 Stunde in 10%iger Schwefelsäure gekocht.

Stickstoffbestimmung des Endproduktes:

Angew. Substanz .	0,1050 g	0,0958 g
Barometerstand . .	756 mm	757 mm
Temperatur	20° C	19° C
ccm NO	23,1 ccm	20,9 ccm
% N	12,49%	12,45%

Mittel **12,47**% N

d. h. durch das Kochen von 1 Stunde in 10%iger Schwefelsäure hat die Nitrocellulose 0,36% N abgenommen.

Es wurden 3 g der Schießbaumwolle Nr. 8 2 Stunden in 10%iger Schwefelsäure gekocht. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1849 g	0,1808 g
Barometerstand . .	749 mm	752 mm
Temperatur	21° C	18° C
ccm NO	38,6 ccm	36,9 ccm
% N	11,68%	11,63%

Mittel **11,66**% N

d. h. das zweistündige Kochen der Nitrocellulose in 10%iger Schwefelsäure bewirkte eine Stickstoffabnahme von 1,17.

Es wurden 3 g dieser Nitrocellulose Nr. 8 in 20%iger Schwefelsäure 1 Stunde lang gekocht. Endprodukt:

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz .	0,1584 g	0,1734 g
Barometerstand . .	750 mm	752 mm
Temperatur	21° C	18,5° C
ccm NO	33,4 ccm	35,6 ccm
% N	11,81%	11,67%

Mittel **11,74**% N

d. h. 20%ige Schwefelsäure hat während 1 Stunde Kochen die Nitrocellulose um 1,09% N verringert.

10%ige Schwefelsäure 1 Stunde 0,36% ; 2 Stunden 1,17%;
20%ige „ 1 „ 1,09% Abnahme.

Es scheinen hier vollständig dieselben Steigerungsformeln zu bestehen wie bei der Zersetzung mit Salpetersäure, nur ist die Zersetzung durch Schwefelsäure intensiver, z. B.:

10%ige Salpetersäure 1 Stunde 0,17%; 2 Stunden 0,45%;
10%ige Schwefelsäure 1 „ 0,36%; 2 „ 1,17%.

Eine Gewichtsabnahme ist natürlich auch bei der Zersetzung der Nitrocellulose durch Schwefelsäure zu verzeichnen, die jedoch quantitativ in Versuchsreihen nicht durchgeführt wurde, da sie nicht besonders wichtig ist und aller Wahrscheinlichkeit nach analog der Gewichtsabnahme der Nitrocellulose bei der Zersetzung mit der Salpetersäure verläuft. Es wurde auch hierbei wieder konstatiert, daß die Gewichtsabnahme durch Schwefelsäure bedeutend größer ist als die durch Salpetersäure, was schon nach dem Verhalten der Nitrocellulose gegen konzentrierte Schwefelsäure vorauszusehen war.

IV. Versuche über Zersetzung der Nitrocellulose durch Einwirkung der Natronlauge.

▭▭▭

A. Wässrige Natronlauge.

Ganz anders als die Zersetzung der Nitrocellulose durch Säuren ist die durch Natronlauge; es soll hier die Einwirkung von wässriger Natronlauge von der durch alkoholische Natronlauge getrennt behandelt werden. Schon bei der qualitativen Untersuchung über die Zersetzung der Nitrocellulose durch 20%ige Natronlauge wurde festgestellt, daß

1. Nitrocellulose vollständig beim Erwärmen darin gelöst wird und eine gelbe bis rotbraune Flüssigkeit gibt,
2. Natriumnitrit, $NaNO_2$, gebildet wird,
3. Natriumnitrat, $NaNO_3$, entsteht und
4. organische Säuren vorhanden sind.

Beim Erhitzen von Nitrocellulose mit Barytwasser wurde die Bildung von CO_2 durch Ausfällen von $BaCO_3$ sicher erwiesen, so daß sich also unter den Produkten alkalischer Zersetzung auch Kohlensäure findet.

Es mußte nun die beste hierzu geeignete Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure und salpetrigen Säure ermittelt werden. Zunächst wurde Indigolösung zur Titration der Salpetersäure versucht, die sich aber infolge der Gegenwart organischer Säuren als unbrauchbar erwies. Daher wurde zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure Nitron angewandt, über welche Methode noch ausführlich berichtet wird.

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure bewährt sich am besten die Titration mit Kaliumpermanganat. Es ist hier ratsam, die beiden Säuren getrennt zu bestimmen, da oft etwas salpetrige Säure verloren geht. Man setzt Schwefelsäure zu einem aliquoten Teil einer alkalischen Lösung, in der beide Säuren enthalten

sind, und erhitzt unter Einleiten von CO_2, um die salpetrige Säure zu verjagen, die zurückbleibende Salpetersäure wird dann allein für sich bestimmt; andererseits titriert man die salpetrige Säure, indem man sie übertreibt durch Destillation, oder indem man die alkalische Lösung in Kaliumpermanganatlösung und Schwefelsäure von 40—50° C laufen läßt.

Einstellen der Chamäleonlösung.

3,163 g $KMnO_4$ wurden auf 1 l Wasser gebracht und die Lösung mit $FeSO_4$ titriert. Zu diesem Zwecke wurden

1. 0,2128 g Fe und 2. 0,2004 g Fe

mit 0,4% C je in einem Erlmeyer-Kolben, der mit Bunsenventil versehen war, unter Erhitzen in verd. Schwefelsäure gelöst, dann schnell verdünnt und mit der dargestellten n $\frac{KMnO_4}{10}$-Lösung titriert. Dazu wurden gebraucht 1. 46,0 ccm n $\frac{KMnO_4}{10}$; 2. 43,5 ccm n $\frac{KMnO_4}{10}$ d. h. 1 ccm n $\frac{KMnO_4}{10}$ entspricht **0,0006564** g O.

Die Oxydation geschieht nach der Formel

$$2\,KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O.$$

Vorversuch.

Es wurde zunächst eine Lösung von reinem Natriumnitrit und Natriumnitrat hergestellt, und zwar wurden 1,9846 g $NaNO_2$ und 1,6955 g $NaNO_3$ in Wasser gelöst und auf 500 ccm verdünnt. Zuerst wurde die salpetrige Säure in 10 ccm mit n-$\frac{KMnO_4}{10}$ titriert, verbraucht wurden 14,0 ccm, diese entsprechen **0,027023** g HNO_2 oder **1,35115** g HNO_2 in 500 ccm. Der theoretische Wert ist **1,35116** g HNO_2 in 500 ccm.

Bestimmung der Salpetersäure.

Da sich alle Methoden zur quantitativen Bestimmung der in obiger Natronlauge enthaltenen Salpetersäure als unzulänglich erwiesen, wurde Nitron nach der Methode von Busch (Berichte d. Deutsch. chem. Ges.) und zwar wie folgt, angewandt:

Nitron, d. i. Diphenyl-endanilodihydrotriazol, die dadurch ausgezeichnete Verbindung, daß sie mit Salpetersäure eine unlösliche Füllung gibt, wird am besten als 10%ige Lösung in 5%iger Essigsäure

angewandt. Man gibt zu 5—6 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit 1 Tropfen verd. Schwefelsäure und 5—6 Tropfen Nitronlösung, es entsteht sofort ein weißer voluminöser Niederschlag, der in der Kälte gefällt werden soll. Es wird dann bei 0° abgesaugt im Goochtiegel, der sich auch sehr gut bewährte, $^3/_4$ Stunde im Trockenschrank bei 105° getrocknet, gewogen und berechnet. Das Gewicht des Niederschlags, Nitronnitrat, mit $^1/_6$ multipliziert, gibt das Gewicht der vorhandenen Salpetersäure. Der Nachweis der Salpetersäure gelingt so noch in Verdünnungen von 1 : 80000 bei Zimmertemperatur. Oxalsäure, die in der alkalischen Lösung der Nitrocellulose in Spuren vorkommt, kann wegen ihrer geringen Menge vollständig außer Betracht gelassen werden.

1,6955 g $NaNO_3$ waren in der Lösung (500 ccm) enthalten, theoretisch geben diese **1,2546** g HNO_3, praktisch erhält man aus 50 ccm einen Nitronniederschlag von 0,7526 g, das sind **0,12543** g HNO_3.

Untersuchung der alkalischen Lösung von Schießbaumwolle.

Es wurden 1,0040 g Schießbaumwolle No. 6 [12,60% N] in 50 g gewöhnlicher Natronlauge von 20% NaOH unter schwachen Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und dann analysiert.

Salpetrige Säure.

10 ccm n $\frac{KMnO_4}{10}$ und überschüssige verd. Schwefelsäure werden auf 40°—50° C erhitzt und dann mit der alkalischen Lösung nitriert. Es wurden verbraucht

1. 18,0 ccm alkal. Lösung
2. 18,1 ccm „ „

} d. h. **25,24**% des N der Schießwolle werden in $NaNO_2$ übergeführt.

Salpetersäure.

1. 20 ccm der alkalischen Lösung wurden mit verd. Schwefelsäure angesäuert, die salpetrige Säure durch Erhitzen und Durchleiten von CO_2 vertrieben und die Salpetersäure direkt mit Nitron gefüllt.

Nitronnitrat = 0,5089 g, das sind 0,0848 g Salpetersäure, diese entsprechen 0,018845 g N, und in den angewandten 20 ccm

der alkalischen Lösung waren 0,0253 g N, daraus berechnen sich **74,49**% der Schießwolle in Form von $NaNO_3$.

2. 20 ccm der Lösung [1,0042 g Schießwolle von 12,6% N in 20%iger Natronlauge] wurden im Ölbad unter Zutropfen von verd. Schwefelsäure auf 105° C erhitzt, die salpetrige Säure abdestilliert und die Salpetersäure mit Nitron bestimmt.

0,5091 g Nitronnitrat entsprechen 0,08485 g HNO_3, die aber 0,018856 g N enthalten, während den 20 ccm Lösung 0,02531 g der ursprünglichen Schießwollen entsprechen; mithin enthält die entstandene Salpetersäure **74,53**% des Gesamtstickstoffs.

3. 20 ccm der alkalischen Lösung wurden n $\frac{KMnO_4}{10}$ und Schwefelsäure oxydiert und die Gesamtsalpetersäure mit Nitron bestimmt.

Nitronnitrat 0,6827 g d. s. 0,1138 g HNO_3, welche 0,02529 g N (theoretischer Wert 0,025306 g N) enthalten, also **99,94**% des theoretischen Wertes.

Untersuchung der alkalischen Lösung der Kollodiumwolle.

Genau wie die Schießbaumwolle in Natronlauge von 20% NaOH in der Wärme löslich ist, löst sich auch die Kollodiumwolle darin, ebenfalls unter Bildung von Natriumnitrat und Natriumnitrit, dies wurde quantitativ untersucht wie bei der Schießwolle.

Es wurden 2,2030 g Kollodiumwolle Nr. 13 von 9,57% N in 110 g 20%iger Natronlauge unter Erwärmen gelöst und mit Wasser auf 200 ccm aufgefüllt. Mit dieser Lösung wurden die Analysen ausgeführt.

Bestimmung der salpetrigen Säure.

10 ccm n $\frac{KMnO_4}{10}$ Lösung brauchten 54,7 ccm
10 ccm n $\frac{KMnO_4}{10}$ „ „ 54,7 ccm } alkal. Lösung,

mithin wurden **9,98**% des Gesamtstickstoffs in der Form des salpetrigsauren Natriums gewonnen.

Bestimmung der Salpetersäure.

1. 20 cm der alkalischen Lösung wurden mit verd. Schwefelsäure sauer gemacht, die salpetrige Säure durch Einleiten von

CO_2 und Erwärmen vertrieben und die Salpetersäure direkt mit Nitron bestimmt.

Theoretischer Stickstoffgehalt der angewandten 20 ccm 0,021105 g N Nitronnitrat = 0,5118 g d. s. 0,0853 g HNO_3, diese enthalten aber 0,0189978 g N, das sind von dem Gesamtstickstoff der Lösung

90,0 %.

2. 20 ccm dieser Lösung wurden im Ölbade auf 105° erhitzt, die salpetrige Säure, die durch Zutropfen von verd. Schwefelsäure frei wurde, abdestilliert, und die zurückbleibende Salpetersäure mit Nitron bestimmt. Die destillierte salpetrige Säure wurde in 10 ccm n $\frac{KMnO_4}{10}$, die noch verdünnt wurde, und Schwefelsäure bei 40—50° eingeleitet. Das überschüssige Kaliumpermanganat wurde mit n $\frac{C_2H_2O_4}{10}$ zurücktitriert, und es ergaben sich 9,63 % des Gesamtstickstoffs als salpetrige Säure. Theoretischer Wert des Stickstoffes in 20 ccm 0,021105 g N.

Nitronnitrat 0,5141 g, d. s. 0,085483 g HNO_3, diese enthalten 0,01904 g N, das sind

90,21 % des Gesamtstickstoffs.

Eine zweite Bestimmung dieser Art ergab 0,5113 g Nitronnitrat, das sind 0,08522 g HNO_3, diese enthalten 0,01898 g N oder

89,93 % des Gesamtstickstoffs.

3. 20 ccm der Lösung wurden mit n $\frac{KMnO_4}{10}$ und Schwefelsäure oxydiert, so daß die salpetrige Säure in Salpetersäure umgewandelt wurde, die dann mit der früher vorhandenen Salpetersäure direkt durch Nitron bestimmt wurde. Nitronnitrat = 0,5683 g d. s. 0,09472 g HNO_3, darin sind 0,02110 g N, also vom Gesamtstickstoff **99,96** %.

B. Zersetzung der Nitrocellulose durch alkoholische Natronlauge.

Da sich alkoholische Natronlauge organischen Stoffen gegenüber oft anders als wässrige verhält, wurde Nitrocellulose zunächst qualitativ mit alkoholischer Natronlauge von 20 % NaOH behandelt. Es entstand aus der Nitrocellulose eine Schmiere, die beim Zusatz von Wasser verschwand. Der Alkohol wurde verdampft und immer wieder Wasser zugesetzt bis Alkohol nicht mehr nachgewiesen werden konnte, dann wurde verd. Schwefelsäure zugesetzt, wobei nitrose Gase entwichen, Salpetersäure

wurde auch nachgewiesen. Nun war quantitativ zu untersuchen, in welchem Verhältnis Salpetersäure und salpetrige Säure entstanden war. Leider gelang es trotz zahlreicher Versuche nicht, hier die Salpetersäure mit Nitron zu bestimmen, auch nachdem der gesamte Alkohol abgetrieben war. Es resultierten viel zu hohe Werte, was seinen Grund darin haben muß, daß Nitron mit einem organischen Körper, der aus $C_2 H_5 OH + NaOH$ entsteht, eine Verbindung eingeht. Denn als frisch dargestellte alkoholische Natronlauge nach dem Verdünnen mit Wasser durch Erhitzen von Alkohol vollständig befreit war, mit verd. Schwefelsäure sauer gemacht und mit Nitron versetzt wurde, bildete sich ein weißer Niederschlag in beträchtlicher Menge. Öfters wiederholt ergab der Versuch das gleiche Resultat. Daß wässrige Natronlauge mit derselben Schwefelsäure und Nitron versetzt keinen Niederschlag gab, beweist, daß in der alkoholischen Natronlauge irgend eine organische Verbindung gebildet wird, die mit Nitron reagiert.

So konnten mit der alkoholisch alkalischen Lösung nur Titrationen mit Kaliumpermanganat vorgenommen werden um die salpetrige Säure zu bestimmen. Man kann daraus indirekt die Menge der entstandenen Salpetersäure berechnen.

Untersuchung der alkoholisch alkalischen Lösung von Schießbaumwolle.

2,1186 g Schießwolle Nr. 6 mit 12,60 % N wurden in ca. 53 g alkoholischer Natronlauge von 20 % Na OH gelöst, Wasser hinzugesetzt, der Alkohol vertrieben und mit Wasser auf 200 ccm aufgefüllt.

Die Titrationen ergaben folgende Werte:

10 ccm n $\frac{KMnO_4}{10}$ brauchten 43,3 ccm
10 ccm n $\frac{KMnO_4}{10}$ „ 43,3 ccm
} alkohol. alkal. Lösung,

d. h. **9,96** % N waren in Form von $NaNO_2$ in der Lösung enthalten, daraus folgt als Menge des als $NaNO_3$ vorhandenen N **90,04** %.

Untersuchung der alkoholisch alkalischen Lösung von Kollodiumwolle.

5,4940 g Kollodiumwolle Nr. 13 mit 9,57 % N wurden in der 25fachen Menge alkoholischer Natronlauge von 20 % Na OH

gelöst, Wasser hinzugesetzt und der Alkohol vertrieben, dann wurde auf 200 ccm aufgefüllt. Die Titration ergab

10 ccm n $\frac{KMnO_4}{10}$ brauchten 111,6 ccm
5 ccm n $\frac{KMnO_4}{10}$ „ 55,8 ccm
} alkohol. alkal. Lösung,

d. h. **1,93** % des Gesamtstickstoffs waren in Form von $NaNO_2$ enthalten, daraus berechnet sich die Menge des als $NaNO_3$ vorhandenen Stickstoffs, sie beträgt

98,07 % des Gesamtstickstoffs.

V. Verhalten des Nitroglyzerins zu Natronlauge.

▭▭▭

A. Wässerige Natronlauge.

Zu den Versuchen diente aus reinem Glyzerin nach bester Vorschrift hergestelltes „Nitroglyzerin": $C_3H_5(ONO_2)_3$. Wie die Nitrocellulose von Natronlauge zersetzt wird, so auch das Nitroglyzerin. Es wird dabei Glyzerin, Natriumnitrit und -nitrat gebildet, was zunächst qualitativ nachgewiesen wurde. Die quantitative Untersuchung ergab folgendes:

0,5416 g Nitroglyzerin wurden in der 50fachen Menge 20 % iger Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt und gelöst. Die Lösung wurde mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt.

Salpetrige Säure.

10 ccm n $\frac{KMnO_4}{10}$	brauchten	8,7 ccm	der alkal. Lösung.
10 ccm n $\frac{KMnO_4}{10}$	„	8,8 ccm	
10 ccm n $\frac{KMnO_4}{10}$	„	8,7 ccm	
10 ccm n $\frac{KMnO_4}{10}$	„	8,8 ccm	

Es waren demnach von dem Gesamtstickstoff **65,71** % als $NaNO_2$ in der Lösung vorhanden.

Salpetersäure.

In je 20 ccm der Lösung, die mit verd. Schwefelsäure versetzt waren, wurde nach dem Verjagen der salpetrigen Säure HNO_3 mit Nitron bestimmt.

	1.	2.
Nitronnitrat . .	0,1848 g	0,1851 g
Salpetersäure .	0,03080 g	0,03085 g
Stickstoff . . .	0,0068596 g	0,0068707 g

Theoret. Stickstoffwert . . 0,02004 g

Es wurden vom Gesamtstickstoff 34,23 % bez. 34,29 %
als $NaNO_2$ gefunden oder im Mittel **34,26** %

B. Verhalten des Nitroglyzerins zu alkoholischer Natronlauge.

Wie bei der Zersetzung der Schießwolle durch Natronlauge, so wurde auch bei der Zersetzung des Nitroglyzerins 20 %ige alkoholische Natronlauge angewandt, wobei bemerkt wurde, daß diese bedeutend rascher vor sich ging als die durch wässerige. Die Salpetersäure konnte auch hier nicht mit Nitron bestimmt werden. Wiederholt angestellte Versuche zeigten viel zu hohe Werte; es konnte also direkt nur die Titration der salpetrigen Säure mit Kaliumpermanganat ausgeführt werden.

0,3573 g Nitroglyzerin [18,50 % N] wurden in der 25 fachen Menge alkoholischer Natronlauge von 20 % Gehalt gelöst, was bereits bei Zimmertemperatur geschah. Die sich bildende Schmiere, ähnlich der bei Anwendung von Schießwolle, verschwand beim Kochen mit Wasser, der Alkohol wurde verdampft und die Lösung mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt.

Die Titration ergab folgende Werte

10 ccm n $\frac{KMnO_4}{10}$ brauchten 8,7 ccm
10 ccm n $\frac{KMnO_4}{10}$ „ 8, 7 ccm
} d. alkohol. alk. Lösung.

Es wurden also **99,83** % des Gesamtstickstoffs zum salpetrigsauren Natron verwandt.

Will man diese Titration für genügend ansehen, so folgt daraus, daß **0,17** % des Gesamtstickstoffes zum salpetersauren Natron genommen werden, also, daß fast lediglich Natriumnitrit gebildet wird. Im Gegensatz zur Zersetzung des Nitroglyzerins mit wässeriger Natronlauge wird bei der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge fast aller Stickstoff des Salpetersäure-Glyzerinesters in Form von salpetersaurem Salz abgeschieden; im letzteren Falle findet also eine weit stärkere Reduktion statt.

Anhang: Einwirkung reduzierender Körper auf Nitrocellulose.

A. Schweflige Säure. Es wurde in luftfreies Wasser, worin Schießwolle fein suspendiert war, unter Kochen schweflige Säure (SO_2) eingeleitet. Nach $^1/_2$ Stunde wurde in der längere Zeit unter Durchleiten von Kohlensäure gekochten Lösung Schwefelsäure durch $BaCl_2$ nachgewiesen.

Dieser Versuch wurde nun quantitativ durchgeführt, indem eine abgewogene Menge Nitrocellulose einige Zeit wie oben behandelt wurde; die Schwefelsäure wurde durch Baryumchlorid gefällt und bestimmt.

1. 0,4175 g Schießbaumwolle mit 12,63% N wurde ½ Stunde lang in luftfreiem destillierten Wasser gekocht unter Einleiten von einem kräftigen SO_2-Strom. Es war zunächst eine Gewichtabnahme der Nitrocellulose von 0,0049 g, d. s. 1,174% zu konstatieren, ferner war der Stickstoffgehalt auf 12,51% N gesunken, also eine Abnahme von 0,12% N.

Gefällt wurde . . . . . 0,3356 g $BaSO_4$,
diese entsprechen aber . . . . 0,1411 g H_2SO_4.

Es würde demnach pro g und Stunde **0,6759** g H_2SO_4 gebildet.

2. 0,3389 g Kollodiumwolle mit 9,57% N wurden 1 Stunde lang ebenso behandelt wie 1.

Gefunden . . . . . 0,1682 g $BaSO_4$,
das sind . . . . . 0,07068 g H_2SO_4,

das entspricht **0,2086** g H_2SO_4 pro g und Stunde.

Die Gewichtsabnahme betrug 0,0032 g = 1%, der Stickstoffgehalt 9,55% N, war also fast gleich geblieben.

Die Schießwolle wird demnach durch die Einwirkung von schwefliger Säure mehr angegriffen als die Kollodiumwolle.

B. Phenylhydrazin. Unter anderem wurde Nitrocellulose, Schießwolle als auch Kollodiumwolle, durch Zusatz von Phenylhydrazin unter heftiger Gasentwicklung gelöst und eine rotbraune Gelatine gebildet.

C. Nitrocellulose Zinkstaub Natronlauge. In einem Reagenzglase wurde Nitrocellulose mit 20%iger Natronlauge und Zinkstaub zusammengebracht und erhitzt bis eine vollständige Lösung vorhanden war. Es fand eine merkliche Gasentwicklung von Ammoniak (NH_3) statt. Nachgewiesen wurden außerdem Salpetersäure und salpetrige Säure.

▽▽▽

VI. Schluß.

Die in vorstehender Untersuchung mitgeteilten systematischen Versuche über die Bildung von Nitrocellulosen haben Einblick in die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Produkte von der Konzentration der Säuren, ihrem Verhältnis zueinander, sowie von der Dauer der Einwirkung eröffnet.

Auch die Bestimmung der Stabilität und der Löslichkeit der Nitrocellulosen in organischen Solventien ergab einige Merkmale zur Beurteilung der Natur von Nitrocellulosen.

Die Zersetzung von letzteren durch verd. Salpetersäure verläuft bei Schießwolle und bei Kollodiumwolle verschiedenartig; es zeigt sich aber eine gewisse Proportionalität des Grades der Zersetzung mit der Dauer der Einwirkung und der Konzentration der Säure. Der nicht angegriffene Rest der Schießwolle scheint sich auf einen bestimmten N-Gehalt einzustellen, was auf Bildung einer konstanten Verbindung hinweist. — Verd. Schwefelsäure wirkt unter gleichen Umständen noch stärker auf Nitrocellulosen ein als Salpetersäure.

Mäßig konzentrierte Natronlauge spaltet aus Nitrocellulosen neben Kohlensäure und organischen Säuren unbekannter Natur salpetrige Säure und Salpetersäure in wechselnden Mengen ab: aus Schießwolle etwa im Verhältnis 1 : 3, aus Kollodiumwolle im Verhältnis 1 : 9.

Alkoholische Natronlauge wirkt insofern anders, als die dadurch abgespaltene Salpetersäure die salpetrige Säure weit mehr überwog.

Der zum Vergleich herangezogene Salpetersäureester des Glyzerins („Nitroglyzerin") ergab bei gleichartiger Verseifung mit wässeriger bez. alkoholischer Natronlauge eine stark bevorzugte Abtrennung von salpetrigsaurem Natrium gegenüber Natriumnitrat.

Nicht unwichtig erscheint die Beobachtung, daß die zur Bestimmung der Salpetersäure angewandte Methode, Fällung mit „Nitron", bei Anwendung alkoholischer Natronlauge gänzlich versagt.

Angewandte Literatur.

Böckmann, Die explosiven Stoffe.
Dr. Brunswig, Die Explosivstoffe 1907.
Chemisches Zentralblatt.
Escales, Die Nitrocellulose (Schießbaumwolle).
Guttmann, Schieß- und Sprengmittel.
Guttmann, 20 Jahre Fortschritt in Explosivstoffen 1908.
Journal für praktische Chemie.
Dr. Kast, Anleitung zur chemischen und physikalischen Untersuchung der Sprengstoffe 1909.
Romocki, Geschichte der Explosivstoffe, Band 1 und 2.
Zeitschrift für angewandte Chemie.
Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide.
Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen.
Zeitschrift für physikalische Chemie.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Georg Meißner, am 19. März 1885 als Sohn des Baumeisters Ernst Meißner und seiner Ehefrau Clara, geb. Aehlig zu Laubegast (Sachsen). Von Ostern 1896 bis Ostern 1905 besuchte ich das Annenrealgymnasium in Dresden, das ich mit dem Zeugnis der Reife verließ, um an der Königl. Technischen Hochschule zu Dresden Chemie, Physik und Mineralogie zu studieren. Im Februar 1908 legte ich das chemische Verbandsexamen ab.

Als Lehrer verehre ich die Herren Professoren und Privatdozenten Dr. Dr. Dietz, Elsenhaus, Hallwachs, Helm, Hempel, Kalkowsky, Krause, von Meyer, Schultze, Walzel.

Vorliegende Arbeit habe ich im organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Dresden unter Leitung des Herrn Geheimrat von Meyer ausgeführt, dem auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank für die überaus liebenswürdige Unterstützung ausgesprochen sei.

Georg Meißner.